

## METHOD FOR GROWING SEMICONDUCTOR CRYSTAL

## METHOD FOR GROWING SEMICONDUCTOR CRYSTAL

Patent Number: JP2172895  
Publication date: 1990-07-04  
Inventor(s): OSHITA YOSHIO  
Applicant(s): NEC CORP  
Requested Patent: ☐ JP2172895  
Application Number: JP19880325220 19881222  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C30B29/36; C30B25/14; H01L21/205  
EC Classification:  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

**PURPOSE:** To uniformly grow an SiC crystal film having a thickness controlled on the order of an atomic layer by CVD on the entire surface of a substrate having a large area by alternately introducing a mixture of gaseous hydrogen chloride with gaseous silicon chloride and gaseous hydrocarbon into a growth system.

**CONSTITUTION:** When an SiC crystal is grown by CVD with gaseous silicon chloride and gaseous hydrocarbon as starting materials, a mixture of gaseous hydrogen chloride with gaseous silicon chloride such as  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  and gaseous hydrocarbon such as  $\text{C}_2\text{H}_2$  are alternately introduced into a growth system and an SiC crystal film is grown. Gaseous carbon chloride may be introduced in place of the gaseous hydrocarbon.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-172895

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 30 B 29/36  
25/14  
H 01 L 21/205

識別記号

庁内整理番号

8518-4G  
8518-4G  
7739-5F

⑬ 公開 平成2年(1990)7月4日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 半導体の結晶成長方法

⑮ 特 願 昭63-325220

⑯ 出 願 昭63(1988)12月22日

⑰ 発 明 者 大 下 祥 雄 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内  
⑱ 出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目33番1号  
⑲ 代 理 人 弁理士 内 原 晋

#### 明 細 書

発明の名称 半導体の結晶成長方法

#### 特許請求の範囲

(1) 塩化シリコン系ガスと炭化水素系ガスを原料としたCVD法によりSiC結晶を成長させる方法に於いて、塩化水素ガスと塩化シリコン系ガスを含む混合ガスと、炭化水素系ガスとを交互に成長系に導入することを特徴とする半導体結晶成長方法。

(2) 塩化シリコン系ガスと塩化炭素系ガスとを原料としたCVD法によりSiC結晶を成長させる方法に於いて、塩化水素ガスと混合した塩化シリコン系ガスとを含む混合ガスと、塩化炭素系ガスとを交互に成長系に導入することを特徴とする半導体結晶成長方法。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は半導体結晶成長方法に関し、特に膜厚が精密に制御されかつ高品質の結晶を得ることができる半導体結晶成長方法に関する。

(従来技術)

従来、SiCの結晶の成長は、加熱された基板をキャリアガスである水素ガスと原料ガスにさらすことにより行われている。原料ガスとしては、シリコン原料としてはSiH<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>などが使用されている。また、炭素原料としてはC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>などが使用されている。基板としては、シリコン、サファイアなどが用いられている。SiH<sub>4</sub>とC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を原料とし、基板としてはシリコンを用いた結晶成長を例に取って説明する。縦型あるいは横型の反応管の中に、通常~1400度に加熱したサセクタ上にシリコン基板を保持し、キャリアガスである水素ガスに対して数%程度のSiH<sub>4</sub>ガスならびにC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガスを混合したものを反応管の上流から流すことにより基板の上にSiCを堆積させている。また、成長に先立って、炭化法あるいはスパッタ法などによりバッファ層を形成することもある。

(発明が解決しようとする問題点)

CVD法によるSiC結晶成長においては、 $\text{SiH}_4$ と $\text{C}_2\text{H}_2$ のような原料ガスとキャリアガスを同時に反応室に導入して結晶を成長させる。このため、反応室の上流に於いては原料ガス濃度が高いため、成長速度が速く、下流にいくにしたがって原料ガスが消費されて少なくなることによる成長速度が遅くなる。このことは、大口径の基板に均一に制御してSiC膜を形成することはデバイスの設計上重要であることから考えると大きな問題である。さらに、従来の方法では原子層オーダーでの膜厚制御は不可能である。

本発明の目的は、このような従来の欠点を除去せしめて、大面積の基板全面に渡り均一に、かつ原子層オーダーの膜厚の制御性を有したSiC膜成長方法を提供することである。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、1) 塩化シリコン系ガスと炭化水素系ガスを原料としたCVD法によるSiC結晶の成長に於いて、塩化水素ガスと混合した塩化シリコン系ガ

を止めた後に次の原料ガスを流し始めるまでの時間間隔に関しても単原子層制御が可能となるように最適の時間に適宜選択され得る。

(作用)

成長膜が基板全体に均一に成長しない原因に次のことが挙げられる。すなわち、原料ガスである $\text{SiH}_4$ や $\text{C}_2\text{H}_2$ などは $1000^\circ\text{C}$ 以上の温度では充分に分解している。このため、成長膜としては単にSiCだけでなくシリコン結晶あるいはグラファイトが同時に成長し得る。このことは、この温度に於いて $\text{SiH}_4$ を原料ガスとしてシリコン結晶を成長し得ることからも理解できる。このため、原料ガスの濃度むらなどに起因して均一にSiCが成長することが困難となる。このことを避けるためにはシリコン原子と炭素原子を一層づつ成長させることが必要である。しかしながら、従来の方法ではこれを達成することは不可能である。他の材料系に於いては、分子層エピタキシャル成長法(特願昭59-153978号(特開昭61-34928号))により原子層の制御性で基板全面に成長することが行われている。しかしなが

ら、炭化水素系ガスとを交互に成長系に導入することを特徴とする半導体結晶成長方法、2) 塩化シリコン系ガスと塩化炭素系ガスを原料ガスとしたCVD法によるSiC結晶の成長に於いて、塩化水素ガスと混合した塩化シリコン系ガスと、炭素の原料として炭素に塩素原子が一つ以上結合している塩化炭素系ガスとを交互に成長系に導入することを特徴とする半導体結晶成長方法である。

本発明によれば、シリコン供給用の原料ガスとHClガスを混合させたものと、炭素供給用の原料ガスを交互に流すことにより、原子層一層程度の精密さで膜厚を制御することが出来る。また同時に化学量論的組成を維持した良質の膜を基板全体に均一に得ることが出来る。原料ガスあるいはキャリアガスとHClガスとの流量比は原料ガス量ならびにキャリアガス量によって異なり、使用される原料ガスならびにキャリアガス量に於いて単原子層制御が可能となるように最適の割合に適宜選択され得る。また、原料ガスを交互に流す場合に於ける、原料ガスを流す時間ならびに、先の原料ガス

ら、SiCの結晶成長に於いては実現できていない。このことはシリコン原子の隣に炭素原子とシリコン原子のどちらも吸着できるため、炭素原料ガスとシリコン原料ガスを交互に流しても一サイクルでシリコン一層だけ吸着させることが困難であることに起因している。このことから、一サイクルの間にシリコン原子の隣に吸着したシリコン原子、炭素原子の隣に吸着した炭素原子を何等かの方法で離脱させれば良いことが分る。ただし、炭素原子の隣に炭素原子が吸着する可能性は $1000^\circ\text{C}$ 程度ではほとんどないことから、シリコン原子の隣のシリコン原子を離脱させることが本質的には重要である。

このことを実現するためには、シリコン原料ガスと同時にシリコンをエッチングするガスを流す必要がある。ここで重要なことは、SiCとして取り込まれたシリコン原子はSiCの構成元素として安定であり容易にエッチングされないのに対して、SiCのシリコン原子の隣に吸着したシリコン原子はSiCの構成元素としてのシリコンではなく、むしろシ

リコン結晶に近い物であり容易にエッチングすることが可能であることである。SiC結晶をエッチングすることなく、シリコン結晶をエッチングすることが出来るガスとしてはHClガスがある。このため、シリコン原料ガスとともにHClガスを混合することにより、一サイクルでシリコンを一層だけ吸着させることが可能となる。これによりシリコン原料ガスと炭素原料ガスを繰返し流したときの繰返し数に応じて膜厚を制御できる。また、本方法によれば基板全面に渡り均一に膜を退席させることが出来る。これは、1)、2)どちらのガス系を用いても可能である。

#### (実施例)

次に本発明の実施例について、図面を参照して詳細に説明する。

#### 実施例1

第1図は本発明の方法に用いられる半導体成長装置の一例を示す概略構成図である。

装置は、成長を行う反応管1、基板8を保持するためのサセプタ(SiCコートしたグラファイト製)2、

た。その結果、繰返し数に応じた膜厚のSiC層を基板全体に渡り均一に鏡面成長することが出来た。

#### 実施例2

装置は実施例1で用いたのと同様の物を使用した。原料ガスとしては100%  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  ガス、100%  $\text{C}_2\text{Cl}_2$  ガス、エッチングガスとしては100% HCl ガス、キャリアガスとしては水素を使用している。キャリアガスは高純度精製装置により精製して使用した。基板は(100)の面方位をもつ直径3インチのシリコン基板を使用した。基板の前処理、ベーキングの条件は実施例1と同様とした。水素6l/min、 $\text{C}_2\text{Cl}_2$  10cc/min、温度1000°C、時間10分間炭化を行った。その後、水素6l/min、温度1000°C、成長圧力20torrの条件で成長を行った。30秒間  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  ガス10cc/min、HClガス50cc/min流した後、40秒間原料ガスの供給を停止する。その後、ガスを10cc/min、 $\text{C}_2\text{Cl}_2$  ガスを30秒間流した後、40秒間原料ガスの供給を停止する。その後、最初と同様に  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  ガスとHClガスを流すというように繰返して成長を行った。その結果、繰返し数に応じた膜

基板8ならびにサセプタ2を加熱装置3、ポンプ4a、4b、4c、4d、ガスミキサー5、流量制御部6、各ガスの精製装置7a、7bから構成されている。原料ガスとしては100%  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  ガス、100%  $\text{C}_2\text{H}_2$  ガス、エッチングガスとしては100% HCl ガス、キャリアガスとしては水素を使用している。キャリアガスは高純度精製装置により精製して使用した。基板は(100)の面方位をもつ直径3インチのシリコン基板を使用した。基板の前処理としてはブランソン洗浄を行った。基板を水素6l/min、温度1000°C、時間5分の条件でベーキングのち、水素6l/min、 $\text{C}_2\text{H}_2$  10cc/min、温度1000°C、時間10分間炭化を行った。その後、水素6l/min、温度1000°C、成長圧力20torrの条件で成長を行った。30秒間  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  ガス10cc/min、HClガス50cc/min流した後、40秒間原料ガスの供給を停止する。その後、 $\text{C}_3\text{H}_8$  ガスを10cc/min、30秒間流した後、40秒間原料ガスの供給を停止する。その後、最初と同様に  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  ガスとHClガスを流すというように繰返して成長を行っ

厚のSiC層を基板全体に渡り均一に鏡面成長することが出来た。

以上の実施例においては基板温度1000°Cで成長を行ったが、800°C~1400°Cの間であれば、成長可能であることは確認した。また、原料ガスとしては  $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{SiCl}_4$  などや  $\text{CCl}_4$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$ 、 $\text{CH}_4$  など種々の塩化シリコンガス、炭化水素ガス及び塩化炭素系ガスなど用いられる。

#### (発明の効果)

以上、詳細に述べた通り、本発明の方法によればCVD法によりシリコン基板上にSiC膜を成長させる際に、キャリアガスと原料ガスにシリコンのエッチングガスであるHClガスを混合させることにより、良質の結晶を基板全面に渡り成長させることが出来る。

#### 図面の簡単な説明

第1図は本発明の方法に用いられる半導体装置の一例を示す概略構成図である。

1…反応管、2…サセプタ、3…加熱装置、4a, 4b, 4c, 4d…ポンプ、5…ガスミキサー、6…流量制御部、

7a, 7b...精製装置、8...基板、9a, 9b, 9c...制御バルブ。  
 プ。

代理人 弁理士 内原 晋

